

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

冷度儲存系統中廢水純化的最適化研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2212-E-032-013-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：張正良

計畫參與人員：張誌民，劉家桓

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

冷度儲存系統中廢水純化的最適化研究

Optimization of Wastewater Purification in a Cool Thermal Storage System

計劃編號: NSC 91-2212-E-032-013

執行期限: 91年08月01日至92年07月31日

主持人: 張正良教授

執行機構及單位名稱: 淡江大學化工研究所

一、中文摘要(關鍵詞: 冷度儲存、廢水純化、最適化)

冷度儲存系統中以廢水為儲存介質時，可以得到廢水初步純化的效果。本研究建立此系統的質傳與熱傳的數學模式，並求得近似解。結果顯示溶質移除量和溶質分配係數及結冰厚度有關，而且有最大值的現象發生。分配係數會因廢水成分不同而改變，而結冰速率與熱量移除的機制有關。所以為了探討溶質移除量的最適化條件，本研究以改變冰層自由表面條件為主軸，探討不同邊界條件下結冰厚度、溶質移除量和時間的關係。據此並求得最適化結冰厚度、時間及冷度儲存量。

英文摘要:(Keywords: Cool-thermal storage; Wastewater purification; Optimization)

Purification of wastewater by freezing in a cool thermal storage process is investigated. Mathematical models of heat and mass transfer in this system are developed to describe the thickness and the solute distribution of ice as the cool-thermal storage process proceeds. A mathematical description for determining the optimum solidification thickness and operating time to remove the maximum amount of solute is presented.

二、計劃緣由與目的

冷度儲存的市場主要在電力的應用。在核能發電的國家，利用冷度儲存系統可充分利用夜晚離峰時間用電，以提高發電設施的經濟效益。若以廢水為儲存媒介經過冷度儲存的前處理後，低濃度的工業廢水增濃處理量變小，處理廢水之成本也隨之降低。

描述冷度儲存的數學模式是移動邊界的問題，正確解不易求得。Landau[1]於1951年研究當固體融化成液體時立即將液體移除的熱傳現象，討論融化速率與熱量之間的關係。Carslaw與Jaeger[2]在1959年則是對相變化時的各種邊界條件下導出其不同的溫度和

座標的關係式。1972年Eckert與Drake[3]的書中整理出不同的邊界條件下熱傳關係式的分析解或近似解。1980年Hale, Jr.和Viskanta[4]則是討論若水層有自然對流時其結冰距離跟時間的關係式。Yeh與Cheng[5]於1991年報導利用真空冷凍來儲冰的方法，發現利用此種方式來儲冰，只需將水維持在其三相點，不需再通入其他的冷媒，即可達儲冰的效果，翌年，Yeh與Cheng[6]二人也發表了在不同抽氣量下冷度儲存效果。以廢水純化為另一目的的冰度儲存系統，要將質傳問題併入考慮，使得數學模式更加複雜不易求解，本研究根據建立的數學模式可以尋求系統最佳化的操作時間和結冰厚度與操作條件之間的關係，求得的結果可提供廢水冷度儲存系統商業化時的技術參考。

三、研究方法與成果

本研究討論使用冷媒固定冰層表面溫度、冰層表面熱通量及固定表面抽氣量，而使含有稀薄溶質的廢水溶液開始結冰之冷度儲存系統。

溶質移除量

溶質移除量的推導Chang[7]已有相關的報導，其結果如下：在廢水中的溶質不管是被冰層排出或堆積，其每單位面積溶質移除量 W 可由下列式子得

$$H < 1 \quad W = LC_0[(1 - \xi_x)^H - (1 - \xi_x)] \quad (1)$$

$$H > 1 \quad W = LC_0[(1 - \xi_x) - (1 - \xi_x)^H] \quad (2)$$

其中 $\xi = x/L$ ， C_0 為廢水初始濃度， C 為廢水濃度， W 為溶質排出量， H 為溶質分配係數。

由於 W 對 ξ_x 有最大值，利用 $dW/d\xi_x = 0$ 可以得到 W_{\max} ，而式(1)及(2)對 ξ_x 微分可得相同的結果

$$\xi_x^* = 1 - H^{\frac{1}{1-H}} \quad H \neq 1 \quad (3)$$

將式(3)代入式(1)及(2)則可以知道最大溶質移除比率。

$$\frac{W_{\max}}{LC_{\lambda 0}} = H^{\left[\frac{H}{1-H}\right]} - H^{\left[\frac{1}{1-H}\right]} \quad H < 1 \quad (4)$$

$$\frac{W_{\max}}{LC_{\lambda 0}} = -H^{\left[\frac{H}{1-H}\right]} + H^{\left[\frac{1}{1-H}\right]} \quad H > 1 \quad (5)$$

在結冰過程的熱傳現象分兩個部分討論，第一部分是開始結冰後水層深處仍維持起始溫度，如圖一所示。第二部分為水層底部已經不是起始溫度時水層和冰層溫度的變化，從其中得知結冰厚度和時間的關係。

整個系統的理論依據以下之假設而建立：

(1)溶質的濃度在廢水中非常稀薄，所以其物理性質可視為和水相同。

(2)冰的密度和水的密度約相同，所以相變化時不考慮密度差。

系統方程式為兩聯立的偏微方程式：

$$\text{冰層} \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \alpha_1 \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} \quad 0 \leq x < X \quad (6)$$

$$\text{水層} \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \alpha_2 \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial x^2} \quad X \leq x < \delta \quad (7)$$

令冰層溫度分佈

$$\theta_1(x, \tau) = G + I \left(\frac{x}{X} - 1 \right) + J \left(\frac{x}{X} - 1 \right)^2 \quad (8)$$

令水層溫度分佈

$$\theta_2(x, \tau) = D + E \left(\frac{x-X}{\delta-X} \right) + F \left(\frac{x-X}{\delta-X} \right)^2 \quad (9)$$

固定冰層表面溫度系統

第一部分之初始及邊界條件如下

初始條件：

$$\tau = 0 \quad \delta = 0 \quad (10)$$

邊界條件：

$$x = 0 \quad \theta_1 = \theta_s \quad (11)$$

$$x = X \quad \theta_1 = 0 \quad (12)$$

$$x = X \quad \theta_2 = 0 \quad (13)$$

$$x = \delta \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

$$x = \delta \quad \theta_2 = \theta_L \quad (15)$$

$$x = X \quad k_1 \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right) - k_2 \left(\frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right) = Q_m \rho \frac{dX}{d\tau} \quad (16)$$

由邊界條件式可得 $D = 0$ 、 $E = 2\theta_L$ 、 $F = -\theta_L$ 、 $G = 0$ 及 $J = I + \theta_s$ 。利用系統方程式及剩餘之邊界條件則可求得下列各微分方程式

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{6\alpha_2}{\delta-X} - 2 \frac{dX}{d\tau} \quad (17)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1}{Q_m \rho} \frac{I}{X} - \frac{2k_2 \theta_L}{Q_m \rho (\delta-X)} \quad (18)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = (2\theta_s - I) \frac{1}{X} \frac{dX}{d\tau} - \frac{12\alpha_1 (I + \theta_s)}{X^2} \quad (19)$$

式(19)中 I 值之初值可由式(20)求得

$$I = \frac{k_2}{k_1} \frac{X}{\delta-X} \theta_L - \frac{Q_m}{Cp_1} + \sqrt{\left(\frac{Q_m}{Cp_1} - \frac{k_2}{k_1} \frac{X}{\delta-X} \theta_L \right)^2 - 2 \frac{Q_m}{Cp_1} \theta_s} \quad (20)$$

第二部分

初始條件：

$$\tau = \tau_1 \quad X = X_0 \quad (21)$$

此時可沿用第一部份之邊界條件，剔除式(15)以式(24)取代式(14)，式(22)及(23)為式(6)及(7)的積分式。

$$0 \leq x \leq X \quad \frac{d}{d\tau} \int_0^x \rho Cp_1 \theta_1 dx = k_1 \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right)_{x=X} - k_1 \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (22)$$

$$X \leq x \leq L \quad \frac{d}{d\tau} \int_x^L \rho Cp_2 \theta_2 dx = -k_2 \left(\frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right)_{x=X} \quad (23)$$

$$x = L \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = 0 \quad (24)$$

由邊界條件可以解得 $D = 0$ 、 $E = -2F$ 、 $G = 0$ 及 $J = I + \theta_s$ ，利用系統方程式及剩餘之邊界條件則可求得下列各微分方程式

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1}{Q_m \rho} \frac{I}{X} + \frac{2k_2 F}{Q_m \rho (L-X)} \quad (25)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = \left(\frac{2\theta_s - I}{X} \right) \frac{dX}{d\tau} - \frac{12\alpha_1 (I + \theta_s)}{X^2} \quad (26)$$

$$\frac{dF}{d\tau} = -\frac{3\alpha_2 F}{(L-X)^2} + \frac{F}{L-X} \frac{dX}{d\tau} \quad (27)$$

當系統以固定冰層熱通量

第一部分進行時其初始條件：

$$\tau = \tau_0 \quad X = 0 \quad (28)$$

$$\tau = \tau_0 \quad \delta = \sqrt{6\alpha_2 \tau_0} \quad (29)$$

邊界條件與固定冰層表面溫度時大致上相同，僅需要機將式(11)以式(30)取代：

$$x = 0 \quad k_1 \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right) = h \quad (30)$$

利用相同的方法可求得 $D = 0$ 、 $E = 2\theta_L$ 、 $F = -\theta_L$ 、 $G = 0$ 及 $J = (k_1 I - hX) / 2k_1$ 。利用系統方程式及剩餘之邊界條件則可求得下列各微分方程式

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{6\alpha_2}{\delta-X} - 2 \frac{dX}{d\tau} \quad (31)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1}{Q_m \rho} \frac{I}{X} - \frac{2k_2 \theta_L}{Q_m \rho (\delta-X)} \quad (32)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = \left(-\frac{I}{X} - \frac{h}{k_1} \right) \frac{dX}{d\tau} - \frac{3\alpha_1 (k_1 I - hX)}{k_1 X^2} \quad (33)$$

式(33)中 I 值之初值可由式(34)求得

$$I = \frac{k_2}{k_1} \frac{X}{\delta-X} \theta_L - \frac{Q_m}{2Cp_1} + \sqrt{\left(\frac{Q_m}{2Cp_1} - \frac{k_2}{k_1} \frac{X}{\delta-X} \theta_L \right)^2 + \frac{hXQ_m}{Cp_1 k_1}} \quad (34)$$

第二部分

初始條件：

$$\tau = \tau_1 \quad X = X_1 \quad (35)$$

此時使用之邊界條件可沿用式(12)、(13)、(16)、(24)與式(30)即可。利用邊界條件可解得 $D = 0$ 、 $E = -2F$ 、 $G = 0$ 及 $J = (k_1 I - hX) / 2k_1$ 。利用式(22)，式(23)及剩餘之邊界條件則可求得下列各微分方程式

$$\frac{dF}{d\tau} = -\frac{3\alpha_2 F}{(L-X)^2} + \frac{F}{L-X} \frac{dX}{d\tau} \quad (36)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1}{Q_m \rho} \frac{I}{X} + \frac{2k_2 F}{Q_m \rho (L-X)} \quad (37)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = \left(-\frac{I}{X} - \frac{h}{k_1}\right) \frac{dX}{d\tau} - \frac{3\alpha_1 (k_1 I - hX)}{k_1 X^2} \quad (38)$$

將以上在不同條件下所求得之數個ODE分別聯立，再取得各參數的初值後用數學軟體Mathematica可解出某時間(τ)下的 $I(\tau)$ 、 $F(\tau)$ 、 $\delta(\tau)$ 和 $X(\tau)$ 。

固定冰層表面抽氣量的冷度儲存系統

對於此系統有以下的假設：

- (1)系統起始溫度和壓力處在三相點(0.0099、4.58mmHg)，並且一開始已有非常薄之冰壁。
- (2)廢水層在結冰過程沒有溫度梯度。
- (3)溶質的濃度在廢水中非常稀薄，所以其物理性質可視為和水相同。
- (4)冰昇華減少體積約等於結冰時增加的體積。
- (5)冰表面熱傳現象主要是昇華熱而非熱對流。

系統方程式如下：

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \alpha_1 \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq X(\tau) \quad (39)$$

初始條件：

$$\tau = 0 \quad X(\tau) = 0 \quad (40)$$

邊界條件：

$$x = 0 \quad k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial x} = \dot{m}(\tau) Q_s \quad (41)$$

$$x = X \quad \theta_1 = 0 \quad (42)$$

$$x = X \quad \alpha_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial x} = \frac{Q_m}{Cp_1} \frac{dx}{d\tau} \quad (43)$$

此系統的近似解在文獻中有報導過，在此引用Yeh與Cheng[6]已導出之方程式加以延伸並使用。

$$\text{令 } \theta_1(x, \tau) = A(x-X) + B(x-X)^2 \quad (44)$$

$$\text{其中 } A = -Q_m / 2Cp_1 X [1 - (1+4\mu)^{1/2}]$$

$$B = -Q_m / 8Cp_1 X^2 [1 - (1+4\mu)^{1/2}]^2$$

$$\mu = Q_s \dot{m}(\tau) X(\tau) / \alpha_1 \rho_1 Q_m$$

可以得到

$$g(\mu) = \frac{Q_s^2 \dot{m}(\tau)}{\alpha_1 \rho_1^2 Q_m^2} \int_0^\tau \dot{m}(\tau) d\tau = \frac{\mu}{6} [\mu + 5 + (1+4\mu)^{1/2}] \quad (45)$$

$$\dot{m}(\tau) = \frac{18\dot{V}}{R} \frac{P(\tau)}{T_1(0, \tau)} \quad (46)$$

其中

$$T_1(0, \tau) = \theta_1(0, \tau) + T_p + 273.15 \quad (47)$$

$$\ln P(\tau) = 6.5574 - \frac{5546.3}{T_1(0, \tau)} + 2.3635 \ln T_1(0, \tau) \quad (48)$$

$$\theta_1(0, \tau) = \frac{Q_m}{Cp_1} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{4} (1+4\mu)^{1/2} - \frac{1}{2} \mu \right] \quad (59)$$

$$\text{令 } \frac{Q_s \dot{m}(\mu) L}{\alpha_1 \rho_1 Q_m} = f(\mu) \quad (50)$$

最後可得到所需要的 u 和 τ 的關係式

$$\frac{d\tau}{d\mu} = \frac{L^2}{\alpha_1} \frac{g(\mu)' f(\mu) - g(\mu) f(\mu)'}{f(\mu)^3} \quad (51)$$

利用數學軟體Mathcad把式(51)積分可以得到不同體積昇華速率(\dot{V})下 μ 和 τ 的關係。

冷度儲存

不同操作時間之冷度儲存的量可依式(52)推測

$$q_s(\tau) = \rho X Q_m - \int_0^X \rho C_p \theta dx \quad (52)$$

$$q_s^*(\tau) = \rho X^* Q_m - \rho C_p \left(\frac{\theta_s}{3} - \frac{I}{6} \right) X^* \quad (53)$$

式(53)是在得知廢水的分配係數 H 後，把其最佳結冰厚度 X^* 代入式(52)而得。

四、結論與討論

圖(三)是由式(1)及式(2)所得到，在不同分配係數下溶質移除比率 W/LC_0 和結冰厚度的關係。由圖中可知對每一分配係數而言都有一個適當厚度可形成一最大溶質移除量。圖(四)若不同的操作系統下結冰厚度和時間的關係圖。由式(4)及式(5)可得知當 $L=0.1$ m, $H=0.5$, $C_0=10$ kg/m³時最大溶質排出量為0.25 kg/m²，最適結冰厚度為0.75 m。由計算範列表(一)中可得知，固定冰層表面溫度、固定冰層表面熱通量及固定表面抽氣量的最適操作時間分別為6.99hr、17.54hr及0.25hr，而最適冷度儲存量分別為 2.44×10^4 、 3.386×10^4 及 2.47×10^4 kJ/m²。

五、符號說明

C 、 C_λ	在冰層及水層中溶質的濃度 (kg/m ³)
C_0	溶質起始濃度 (kg/m ³)
Cp_1 、 Cp_2	冰、水的比熱 (kJ/kg K)
D 、 E 、 F	冰層溫度分佈的係數
G 、 I 、 J	水層溫度分佈的係數
H	溶質的分配係數
h	熱通量 (kJ/hr m ²)
k_1 、 k_2	冰、水的熱傳導係數 (kJ/hr m K)
L	槽深 (m)
\dot{m}	冰表面的昇華速率 (kg/hr m ²)
Q_m	冰塊的融化熱 (kJ/kg)
q	每單位面積的冷度儲存量 (kJ/m ²)
W	每單位表面的溶質移除率 (kg/m ³)
W_{\max}	最大溶質移除率 (kg/m ³)
x	座標 (m)
X	結冰厚度 (m)
X_0	τ_1 時的結冰厚度 (m)
X_1	原表面到固液介面的距離 (m)

希臘符號：

α_1 、 α_2	冰、水的熱擴散係數 (m^2/h)
δ	熱穿透厚度 (m)
δ_0	在時間 τ_0 時的熱穿透厚度
θ_1 、 θ_2	冰層和水層的溫度分佈, $\theta = t - t_p$ ()
θ_s 、 θ_L	冰層和水層的初始溫度 ()
ξ	無因次化的座標 (x)
ξ_x	無因次化的結冰厚度
ρ	相變化時的冰和水密度 (kg/m^3)
ρ_1 、 ρ_2	冰、水的密度 (kg/m^3)
τ	時間 (hr)
τ_0	水層開始結冰的時間 (hr)
τ_1	熱滲透厚度到達槽底時的時間 (hr)

致謝-本研究承行政院國家科學委員會補助經費(NSC 91-2212-E-032-013)，特此致謝。

六、參考文獻

1. Landau, H. G., Heat Conduction in A Melting Solid, *Q. Appl.*, 1951, **8**, 81-95
2. Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed, Oxford Univ. Press, New York, 1959 283-296.
3. Eckert, E. R. G. and Drake Jr., R. M., *Analysis of Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1972, pp.222-242.
4. Hale Jr., N. W., and Viskata, R., Solid-Liquid Phase-Change Heat Transfer and Interface Motion in Materials Cooled or Heated from Above or Below, *Heat Mass Transfer.*, 1980, **23**, 283-292.
5. Yeh, H. M. and Cheng C. Y., Cool Thermal Storage by Vacuum Freezing of Water, *Energy The International Journal*, 1991, **16**, 1045-1049.
6. Yeh, H. M. and Cheng, C. Y., Cool Thermal Storage by Vacuum Freezing of Water with Constant Volume Rate of Sublimation, *Energy Convers. Mgmt.*, 1992, **33**, 51-57.
7. Chang, C. L., Pretreatment of Wastewater by Vacuum Freezing System in a Cool-Thermal Storage Process, *Sep. Purify. Technol.*, 2002, **26**, 165-176.

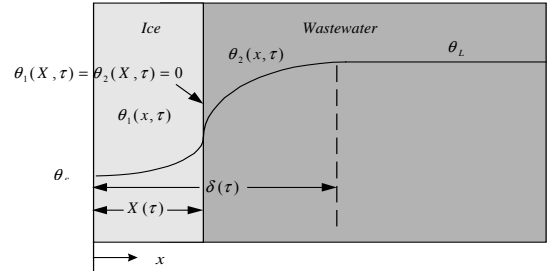


圖 (一) 冷度儲存系統之示意圖 $\delta(\tau) < L$

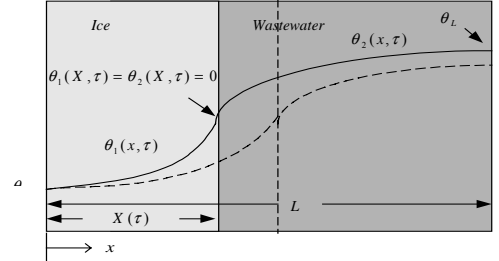


圖 (二) 冷度儲存系統之示意圖 $\delta(\tau) = L$

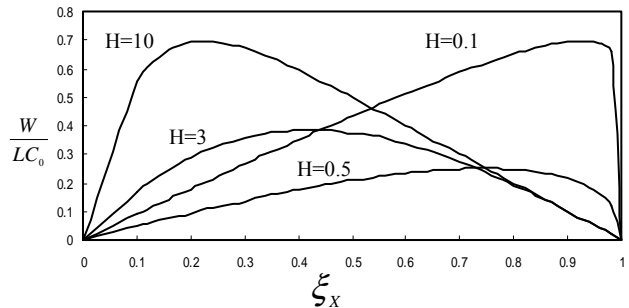


圖 (三) 不同分配係數下溶質移除比率和結冰厚度的關係圖

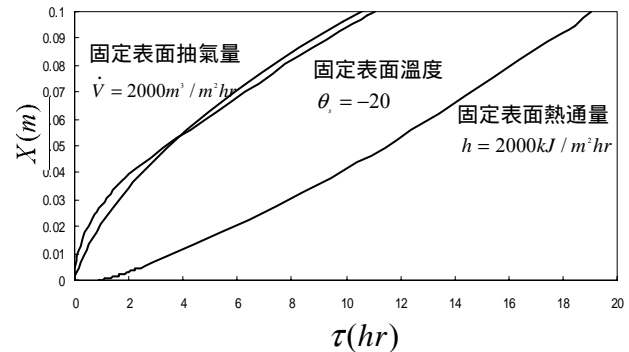


圖 (四) 不同操作系統下結冰厚度與時間的關係圖

表(一)不同操作系統之冷度儲存系統計算範例

固定表面溫度 $\theta_s = -20$				固定表面熱通量 $h = 2000 kJ / m^2 hr$				固定表面抽氣量 $\dot{V} = 2000 m^3 / m^2 hr$			
X (m)	τ (hr)	W (kg/m ²)	$q \times 10^4$ (kJ/m ²)	X (m)	τ (hr)	W (kg/m ²)	$q \times 10^4$ (kJ/m ²)	X (m)	τ (hr)	W (kg/m ²)	$q \times 10^4$ (kJ/m ²)
0.01	0.127	0.049	0.325	0.01	3.42	0.049	0.552	0.01	0.224	0.049	0.32
0.02	0.534	0.094	0.651	0.02	5.27	0.094	0.93	0.02	0.618	0.094	0.64
0.03	1.148	0.137	0.976	0.03	8.02	0.137	1.48	0.03	1.154	0.137	0.97
0.04	2.053	0.175	1.301	0.04	10.26	0.175	1.928	0.04	1.82	0.175	1.30
0.05	3.403	0.207	1.627	0.05	12.45	0.207	2.372	0.05	2.608	0.207	1.63
0.06	4.835	0.232	1.952	0.06	14.95	0.232	2.818	0.06	3.513	0.232	1.97
0.07	6.268	0.248	2.278	0.07	16.67	0.248	3.212	0.07	4.531	0.248	2.30
0.075*	6.991	0.25	2.44	0.075*	17.54	0.25	3.386	0.075*	5.081	0.25	2.47
0.08	7.76	0.247	2.603	0.08	18.38	0.247	3.558	0.08	5.658	0.247	2.64
0.09	9.31	0.216	2.928	0.09	20.12	0.216	3.9	0.09	6.892	0.216	2.98
0.1**	11.094	0.000	3.254	0.1**	21.88	0.000	4.25	0.1**	8.23	0.000	3.31

*最適值 ** 完全結冰